ANNALES SCIENTIFIQUES

DE

L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON

3e Série – **Chimie**, fasc. 4

ADMINISTRATION ET RÉDACTION :
Institut des Sciences Naturelles – BESANÇON

SOMMAIRE :

M. MOTTET. – Contribution à l'étude des produits de condensation du dioxosuccinate de méthyle avec quelques N-aryl β-naphthylamines
1968

1967

Résumé de la Thèse de Doctorat d'Etat (Sciences Physiques) présentée sous le même titre par M. Michel MOTTET le 6 janvier 1968 devant la Faculté des Sciences de Besançon : Numéro d'enregistrement au C.N.R.S :

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

RÉSUMÉ

Le dioxosuccinate de méthyle réagit avec certaines N-aryl β-naphtylamines, en solution éthérée, à température ambiante, pour donner des N-aryl dihydroxy-2,3 benzo (e) indolines dicarboxylate-2, 3 de méthyle. Par saponification au contact de l'air, ces composés donnent des N-aryl benzo(e)isatines

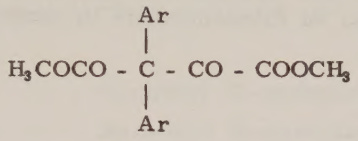
Traités par l'acide sulfurique concentré à froid, ils perdent une molécule d'eau et subissent une transposition d'un groupe méthoxycarbonyle de -3 en -2, pour former des N-aryl oxo-3 benzo (e) indolines dicarboxylate-2, 2 de méthyle. Ces dérivés de l'oxo-3 indoline, saponifiés par la potasse méthanolique permettent d'accéder à des N-aryl benzo (e) indoxylates de méthyle que le peroxodisulfate de sodium en solution alcaline oxyde en les N-aryl benzo (e) isatines correspondantes.

De même, en solution acétique bouillante, ces N-aryl dihydroxy-2, 3 benzo (e) indolines dicarboxylate-2, 3 de méthyle perdent une molécule d'eau : cette déshydratation est accompagnée de la transposition d'un groupe méthoxycarbonyle de -2 en -3 pour donner des N-aryl oxo-2 benzo (e) indolines dicarboxylate-3, 3 de méthyle. La potasse méthanolique saponifie ces dérivés de l'oxo-2 indoline : on obtient des N-aryl oxo-2 benzo (e) indolines carboxylate-3 de méthyle.

INTRODUCTION

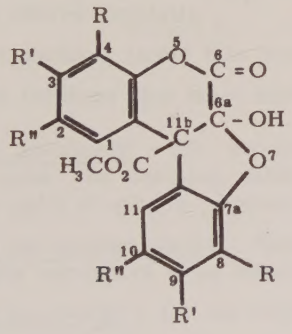
L'étude des propriétés chimiques du dioxosuccinate de méthyle a déjà fait l'objet de plusieurs travaux.

E. CERUTTI a montré, en 1957, que le dioxosuccinate de méthyle pouvait se condenser, en présence d'acide sulfurique concentré, avec deux molécules d'un hydrocarbure benzénique ou d'un éther phénolique, pour donner des esters diaryl-2, 2 oxo-3 succiniques (formule a) [1].

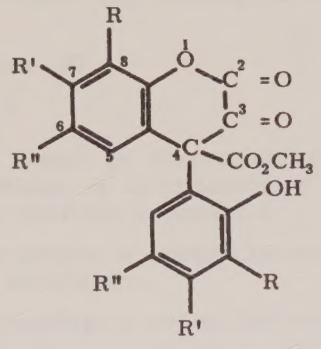


(a)

En 1963, il montra que le dioxosuccinate de méthyle se condense au sein d'une solution acétique de chlorure de zinc anhydre au bain-marie à 60° avec des phénols parasubstitués, pour donner des dérivés du 6 H-benzofuro (2, 3-c) chromène (formule b). Ceux-ci, sous l'action de la chaleur, subissent une transposition conduisant à des dérivés méthylés ou méthoxylés de la méthoxycarbonyl-4 (hydroxy-2' phényl)-4 chromannedione-2, 3 (formule c) [2].

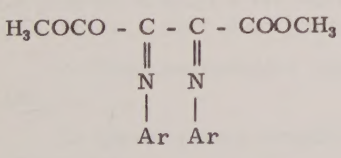


(b)

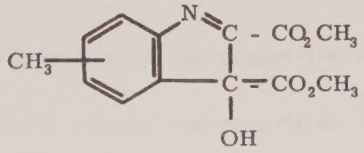


(c)

Récemment, A. MARTINET, en étudiant l'action du dioxosuccinate de méthyle sur les toluidines et les xylidines, en milieu acétique, a obtenu principalement deux types de composés : d'une part des bis-(arylimino) succinates de méthyle (formule d), d'autre part des dérivés méthylés de l'hydroxy-3 H-3 indole dicarboxylate-2, 3 de méthyle (formule e) [3].



(d)



(e)

L'influence de la position des groupes méthyles sur l'orientation de la réaction est caractéristique :

- Avec les amines aromatiques comportant des groupes méthyles uniquement en ortho ou para, il se forme exclusivement les bis-(arylimino) succinates de méthyle correspondants.

- Si les groupes méthyles sont uniquement situés en méta, il se forme les dérivés méthylés de l'hydroxy-3 H-3 indole dicarboxylate-2,3 de méthyle à l'exclusion des bis-(arylimino) succinates de méthyle.

- Enfin, s'il existe à la fois des groupes méthyles en méta et en ortho ou para, on obtient un mélange de ces deux types de composés.

On constate donc que lorsque les amines possèdent un groupe méthyle en position méta du groupe aminé, la concentration électronique sur les sommets ortho devient suffisamment importante pour qu'une cyclisation, par attaque électrophile du deuxième carbonyle du dioxosuccinate sur cet atome, puisse se faire. Il semblait donc intéressant d'étudier le comportement des N-aryl β-naphtylamines qui possèdent elles aussi, à proximité de l'atome d'azote (sommet α-naphtalénique adjacent au groupement aminé) un atome de carbone riche en électrons. A. MARTINET a en effet constaté que ces amines réagissent avec le dioxosuccinate de méthyle pour former des produits cristallisés d'un type nouveau. C'est sur ses conseils que nous avons entrepris ces recherches sur l'étude des produits de condensation du dioxosuccinate de méthyle avec certaines N-aryl β-naphtylamines.

GÉNÉRALITÉS

C'est avec les six N-aryl β-naphtylamines suivantes que nous avons fait réagir le dioxosuccinate de méthyle :

N-phényl β-naphtylamine

N-o-tolyl β-naphtylamine

N-m-tolyl β-naphtylamine

N-p-tolyl β-naphtylamine

N-diméthyl-2,5 phényl β-naphtylamine

N-diméthyl-2,6 phényl β-naphtylamine

Dans chaque cas, nous avons pu obtenir un composé (A) incolore. Il est susceptible d'être transformé en deux autres produits :

- l'un de couleur jaune que nous appellerons (B).
- l'autre incolore que nous nommerons (C).

Composés (A) incolores : Ils se forment par action du dioxosuccinate de méthyle sur les N-aryl β-naphtylamines, en solution éthérée ou acétique, à la température ambiante. L'analyse élémentaire montre qu'il s'agit de produits d'addition molécule à molécule.

Composés (B) de couleur jaune : Nous les avons obtenus en traitant les substances de type (A) par l'acide sulfurique concentré à la température du laboratoire.

Composés (C) incolores : Ils se forment par chauffage à reflux des solutions acétiques des produits (A).

L'analyse élémentaire combinée à la détermination de la masse moléculaire par ébullioscopie montre que les composés (B) et (C) sont isomères et dérivent des corps (A) par élimination d'une molécule d'eau.

Remarque - Dans le cas de la N-p-tolyl β-naphtylamine, par déshydratation de (A) dans l'acide acétique bouillant, les deux types de composés (B) et (C) se forment en mélange.

Le présent travail a été entrepris dans le but d'établir la structure des produits de type (A), (B) et (C) et de tenter d'en expliquer la formation.

- Dans un premier chapitre, nous étudierons la préparation et les propriétés des composés (A).
- Un deuxième chapitre sera consacré à l'obtention et à l'étude des propriétés des composés (B) et (C).

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547627_0043

CHAPITRE I

COMPOSÉS DU TYPE (A)

I - OBTENTION DES COMPOSES (A)

A une solution éthérée de N-aryl β-naphtylamine, on ajoute la quantité équimoléculaire de dioxosuccinate de méthyle fraîchement distillé. La température s'élève jusqu'à ébullition de l'éther. Après homogénéisation, on abandonne le mélange réactionnel en flacon hermétiquement clos. Les composés de type (A) précipitent après un temps plus ou moins long sous forme de cristaux incolores. Les rendements varient de 40 à 90 % selon les amines mises en oeuvre.

Dans le tableau I, ci-dessous, sont consignés les rendements obtenus en composés de type (A) ainsi que les points de fusion instantanée de ces derniers.

Tableau I

Amines désignées par leur substituant aryle	Composés de type (A) Rendement %	Composés de type (A) F. inst. (*)
phényl-	55	174°
o-tolyl-	50	165-166°
m-tolyl-	95	90-100°
p-tolyl-	88	220°
diméthyl-2,5 phényl-	80	223-224°
diméthyl-2,6 phényl-	40	142-143°

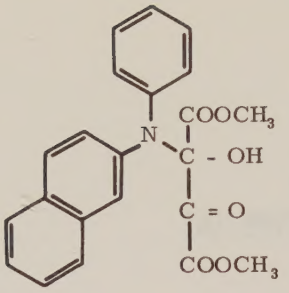
Comme nous l'avons déjà indiqué, ces composés correspondent à l'addition d'une molécule d'amine sur une molécule de dioxosuccinate de méthyle.

Remarque - Le composé (A) obtenu avec la m-tolyl β-naphtylamine a une composition centésimale quelque peu différente de celle d'un produit d'addition molécule à molécule. Malgré plusieurs essais de purification, nous n'avons pas réussi à l'obtenir pur. Cependant, ses propriétés chimiques sont bien identiques à celles des autres composés de type (A).

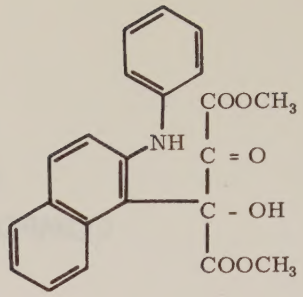
II - STRUCTURE DES COMPOSES (A)

Le premier stade de la réaction consiste vraisemblablement en l'attaque électrophile, par un carbonyle médian du dioxosuccinate, sur l'un des deux atomes à plus forte concentration électronique, c'est-à-dire, soit sur le doublet libre de l'atome d'azote, soit sur le sommet α-naphtalénique adjacent au groupe aminé. Moyennant cette hypothèse, on peut alors concevoir les deux formules suivantes :

(*) Remarque - Tous les points de fusion ont été déterminés par projection sur bloc Maquenne. En effet, comme dans de nombreux cas, les points de fusion déterminés par chauffage progressif se sont révélés inférieurs à ceux déterminés par projection suivie de fusion instantanée, nous avons, systématiquement, utilisé cette dernière méthode.



(I)



(II)

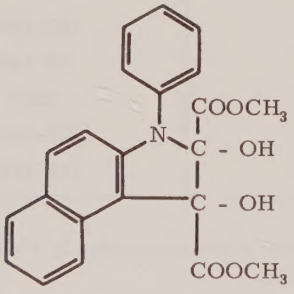
L'examen des spectres infra-rouge (*) révèle l'absence de bande d'absorption ν(N-H) : la formule (II) n'est donc pas satisfaisante.

La formule (I) ne convient pas non plus car si les spectres infra-rouge présentent effectivement une forte bande ν(O-H) à 3460-3480 cm^{-1}, nous n'avons jamais noté vers 1710 cm^{-1} de bande d'absorption ν(C=O) attribuable à un groupement carbonyle cétonique (4). La seule bande ν(C=O) se trouve à 1730 cm^{-1} : elle est vraisemblablement due aux groupes carbonyles des deux fonctions ester [5].

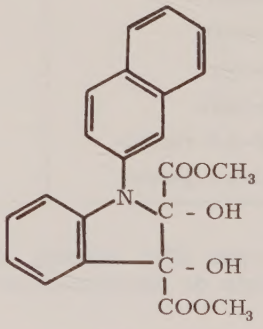
Ceci laisse supposer que le deuxième carbonyle médian du dioxosuccinate de méthyle a dû réagir. Deux possibilités sont alors à envisager :

- ou bien la réaction s'effectue avec le sommet α-naphtalénique adjacent au groupe aminé.
- ou bien elle s'effectue avec un sommet benzénique en ortho de l'atome d'azote.

Ceci attribuerait aux composés (A) respectivement les formules (III) et (IV).

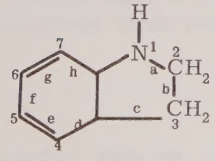


(III)



(IV)

Le sommet α naphtalénique adjacent au groupe aminé est plus riche en électrons que les positions ortho du noyau benzénique. Il semble par conséquent plus probable que le deuxième carbonyle médian du dioxosuccinate de méthyle réagisse de préférence avec le sommet α naphtalénique. Nous allons voir que les propriétés chimiques des produits (A) semblent bien confirmer cette hypothèse : c'est pourquoi nous avons attribué la structure (III) à ces composés.



Remarque - Nomenclature : pour les nommer, nous les avons considérés comme dérivant de l'indoline dont la formule développée est représentée ci-contre ; ce qui donne : N-aryl dihydroxy-2,3 benzo(e)indolines dicarboxylate-2,3 de méthyle.

(*) On peut consulter, à la fin de cet article, un exemple type de chaque série de spectres infra-rouge que nous avons été amenés à étudier dans ce travail.

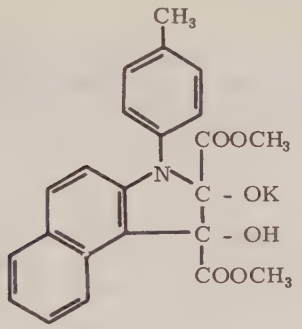
III - PROPRIETES CHIMIQUES DES COMPOSES (A)

1/ Action des alcalis.

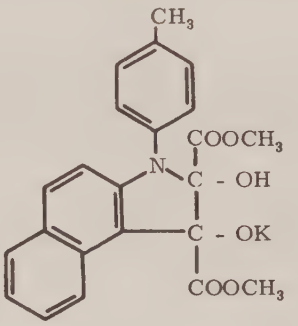
a) Obtention d'un sel de potassium. Ces produits d'addition se dissolvent facilement dans la potasse méthanolique pour former une solution jaune. Lorsque le composé (A) dérivé de la p-tolyl β-naphtylamine est ainsi mis en oeuvre, un précipité blanc ne tarde pas à se former. On le filtre, on le lave rapidement et à plusieurs reprises avec du méthanol, puis avec de l'éther anhydre et enfin on le sèche sous pression réduite. Il jaunit lorsqu'il demeure quelques instants au contact de l'air : sans doute commence-t-il à se décomposer. Par action de l'eau ou mieux des acides dilués, il redonne le composé (A) initial. L'analyse montre qu'il s'agit d'un sel monopotassique de (A).

Le spectre infra-rouge de ce sel possède encore une bande d'absorption ν(O-H) à 3460 cm^{-1} : la présence de deux hydroxyles dans les composés (A) est ainsi établie. Ceci confirme notre hypothèse quant à l'intervention des deux carbonyles médians du dioxosuccinate au cours de la formation de ces produits d'addition.

Nous n'avons pas déterminé lequel des deux hydroxyles est salifié : le sel monopotassique en question possède l'une des deux structures (V) ou (VI) suivantes :



(V)

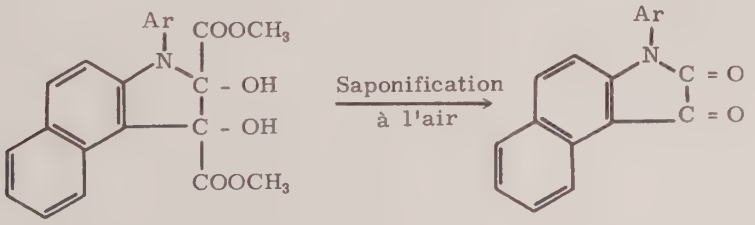


(VI)

Lorsque les composés (A) dérivés des cinq amines autres que la p-tolyl β-naphtylamine sont traités par la potasse en solution méthanolique, on obtient bien une solution jaune, mais celle-ci ne laisse déposer qu'un précipité très peu important, et les sels de potassium attendus n'ont pas pu être isolés.

Nous n'avons d'autre part jamais réussi à obtenir un sel bipotassique.

b) Saponification au contact de l'air : obtention de N-aryl benzo(e)isatines. La saponification des composés (A) par la potasse en solution hydrométhanolique, au contact de l'air, donne, après acidification, des substances rouges. Leurs points de fusion et leurs spectres d'absorption infra-rouge sont sensiblement identiques à ceux des N-aryl benzo(e) isatines (XXV) correspondantes préparées selon la méthode de MARTINET, c'est-à-dire, en saponifiant, au contact de l'air, les N-aryl benzo(e) dioxindoles carboxylate-3 d'éthyle correspondants (6). Toutes, à l'exception de la N-(diméthyl-2,6 phényl) benzo(e) isatine, sont connues (6 et 7).



(III) (XXV)

Dans le tableau II ci-dessous sont indiqués les rendements de la transformation des composés (A) en N-aryl benzo(e)isatines ainsi que les points de fusion instantanée de ces isatines préparées d'une part selon la méthode de MARTINET et d'autre part à partir de (A).

Tableau II

Composés (A) désignés par les substituants aryles fixés sur l'atome d'azote	Transformation des composés (A) en N-aryl benzo(e) isatines : Rendement %	F. inst. des N-aryl benzo(e) isatines obtenues à partir de (A)	F. inst. donné dans la littérature
phényl-	99	227°	227°
o-tolyl-	100	199°	199°
m-tolyl-	86	182°	182-183°
p-tolyl-	100	224°	224°5
diméthyl-2,5 phényl-	95	215°	215-216°
diméthyl-2,6 phényl-	95	187°	

Si la saponification des composés (A) conduit à des N-aryl benzo(e)isatines plutôt qu'à des N-β-naphtyl isatines, il est raisonnable d'admettre en conséquence, que les composés (A) eux-mêmes sont des dérivés de la N-aryl benzo(e) indoline (formule III) plutôt que des dérivés de la N-β-naphtyl indoline (formule IV).

2/ Action de l'acide sulfurique concentré.

L'acide sulfurique concentré agit sur les composés (A) pour former des produits jaunes que nous étudierons dans le chapitre suivant. Nous verrons que la réaction s'effectue avec perte d'une molécule d'eau et transposition d'un groupe méthoxycarbonyle de -3 en -2 pour donner des N-aryl oxo-3 benzo(e) indolines dicarboxylate-2,2 de méthyle.

3/ Action de l'acide acétique bouillant.

Nous étudierons également cette réaction dans le chapitre suivant : elle consiste en l'élimination d'une molécule d'eau par molécule de composé (A). Cette déshydratation semble être accompagnée de la transposition d'un groupe méthoxycarbonyle de -2 en -3 et conduire à des N-aryl oxo-2 benzo(e) indolines dicarboxylate-3,3 de méthyle.

CHAPITRE II

COMPOSÉS DU TYPE (B) ET (C)

I - OBTENTION DES COMPOSES (B)

A 20 cm³ d'acide sulfurique concentré, on ajoute, par petites portions et en agitant, 1/50 molécule de produit (A) pulvérisé. La réaction est rapide : au bout d'un quart d'heure environ on obtient une solution jaune orangé visqueuse. En versant alors le mélange réactionnel sur de la glace pilée les composés (B) se séparent sous forme de gros flocons jaunes. Les rendements, comme le montre le tableau III ci-dessous, sont pratiquement quantitatifs. Une seule cristallisation dans le méthanol permet généralement de les obtenir purs.

Tableau III

Composés (B) désignés par leur substituant aryle fixé sur l'atome d'azote	Transformation de (A) en (B) Rendement %	F. inst. de (B)
phényl-	100	131°5
o-tolyl-	95	155°
m-tolyl-	88	161°5-162°
p-tolyl-	100	178°5
diméthyl-2,5 phényl-	99	186°5
diméthyl-2,6 phényl-	90	184°

II - OBTENTION DES COMPOSES (C)

Les produits de type (A) sont traités par l'acide acétique à reflux pendant une heure et demie environ ; on laisse refroidir, et après un temps plus ou moins long, les composés (C) précipitent avec un bon rendement sous forme de cristaux incolores ou à peine jaunâtres. Ceux-ci peuvent être purifiés par cristallisation dans le méthanol ou l'acide acétique.

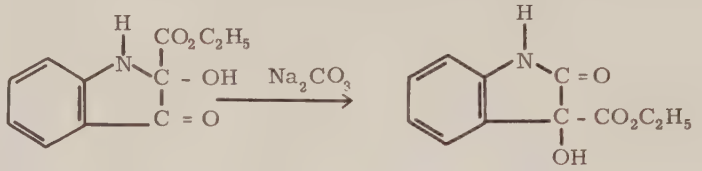
On peut également obtenir directement ces produits (C) par action du dioxosuccinate de méthyle sur les N-aryl β-naphtylamines dans l'acide acétique bouillant. Dans ce cas, non seulement la préparation est simplifiée, mais de plus, comme le montre le tableau IV ci-dessous, les rendements sont généralement meilleurs.

Tableau IV

Composés (C) désignés par leur substituant aryle fixé sur l'atome azote	Transformation de (A) en (C) Rendement %	Bilan global à partir de l'amine : Rendement %	Synthèse directe : Rendement %	F. inst de (C)
phényl-	73	40	63	184°5
o-totyl-	82	40	50	169°
m-totyl	76	72	46	168°
p-totyl-	43	38	33	194°
diméthyl-2,5 phényl-	80	63	65	189°
diméthyl-2,6 phényl-	90	35	75	184°5

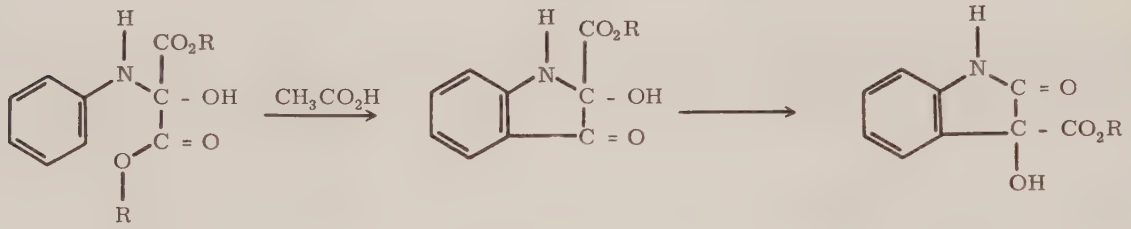
III - STRUCTURE DES PRODUITS (B) et (C)

Il est difficile d'expliquer la formation de ces deux substances isomères (B) et (C) sans admettre la transposition d'un groupe méthoxycarbonyle. De telles transpositions ont déjà été observées en série indolique. C'est ainsi que L. KALB [8] a obtenu le dioxindole carboxylate-3 d'éthyle (VIII) en traitant l'hydroxy-2 oxo-3 indoline carboxylate-2 d'éthyle ou ester indoxanthique (VII) par Na_2CO_3.



(VII) (VIII)

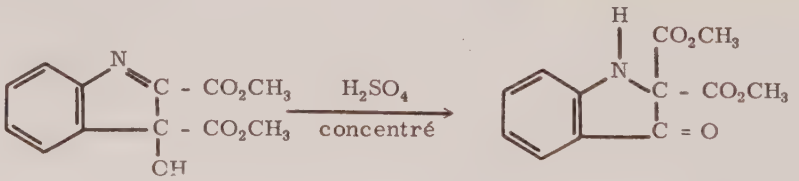
De même, J. MARTINET [9] en cyclisant dans l'acide acétique bouillant un arylaminotartronate (IX) obtient, non pas l'ester indoxanthique (X) correspondant, mais l'ester dioxindole carboxylique (XI).



(IX) (X) (XI)

Signalons que, dans ce dernier cas, l'ester indoxanthique (X) intermédiairement formé n'a pas été isolé.

Récemment, A. MARTINET [3] a montré que certains dérivés de l'hydroxy-3 H-3 indole dicarboxylate-2,3 de méthyle (XII), par action de l'acide sulfurique concentré, à froid, se transposent pour donner des dérivés de l'oxo-3 indoline dicarboxylate-2,2 de méthyle (XIII).



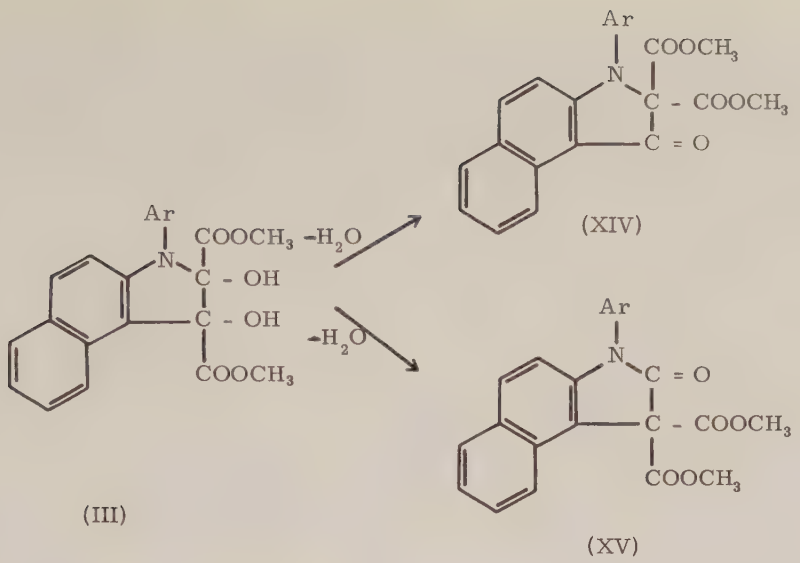
(XII) (XIII)

En admettant donc que la déshydratation des composés (A) s'effectue avec transposition d'un groupe méthoxycarbonyle, on peut envisager deux formules développées pour les produits de type (B) et (C).

- l'une (XIV) résultant de la transposition d'un groupe méthoxycarbonyle de -3 en -2.
- l'autre (XV) résultant de la transposition d'un groupe méthoxycarbonyle de -2 en -3.

1/ Composés (B).

Nous leur avons attribué la formule (XIV) qui est celle de N-aryl oxo-3 benzo(e) indolines dicarboxylate-2,2 de méthyle. En effet, ils possèdent une couleur jaune comme les ortho-amino benzaldéhydes ; d'autre part, leurs spectres infra-rouge présentent tous une forte bande d'absorption entre 1680 et 1700 cm^{-1} attribuable à la vibration $\nu(C=O)$ d'un groupement carbonyle cétonique conjugué d'un noyau aromatique [4], et une deuxième bande, forte également, entre 1735 et 1770 cm^{-1}, généralement dédoublée, due probablement aux groupements carbonyles des deux fonctions ester.



Enfin, leur mode de formation, à partir des composés (A), par action de l'acide sulfurique concentré, est identique à celui utilisé pour la préparation des oxo-3 indolines dicarboxylate-2,2 de méthyle, à partir des hydroxy-3 H-3 indoles dicarboxylate-2,3 de méthyle, par transposition d'un groupement méthoxycarbonyle de -3 en -2 [3].

2/ Composés (C).

Si on admet que (B) est représenté par la formule (XIV), on doit attribuer la structure (XV) à (C). Or, le fait que ces substances soient incolores est bien en accord avec la structure d'un amide interne. De plus, leurs propriétés spectroscopiques infra-rouge confirment cette hypothèse : en effet, BELLAMY indique que les amides tertiaires présentent une bande $\nu(C=O)$ vers 1650 cm^{-1}, mais que la présence d'un substituant aryle sur l'azote déplace le maximum d'absorption jusque vers 1700 cm^{-1} [10]. On peut alors s'attendre à ce qu'un amide tertiaire possédant deux substituants aryles sur l'atome d'azote absorbe au-delà de 1700 cm^{-1}. C'est bien le cas pour les composés (C) puisque leurs spectres infra-rouge présentent tous une forte bande à 1725-1735 cm^{-1}. Nous avons attribué une autre bande, forte également, et généralement dédoublée, entre 1745 et 1775 cm^{-1}, aux groupes carbonyles des deux fonctions ester situées en -3. Enfin, ces composés (C) se forment à partir des produits (A) dans l'acide acétique bouillant, c'est-à-dire dans des conditions où les esters indoxanthiques donnent les esters dioxindol carboxyliques-3 par transposition d'un groupe méthoxycarbonyle de -2 en -3 [9].

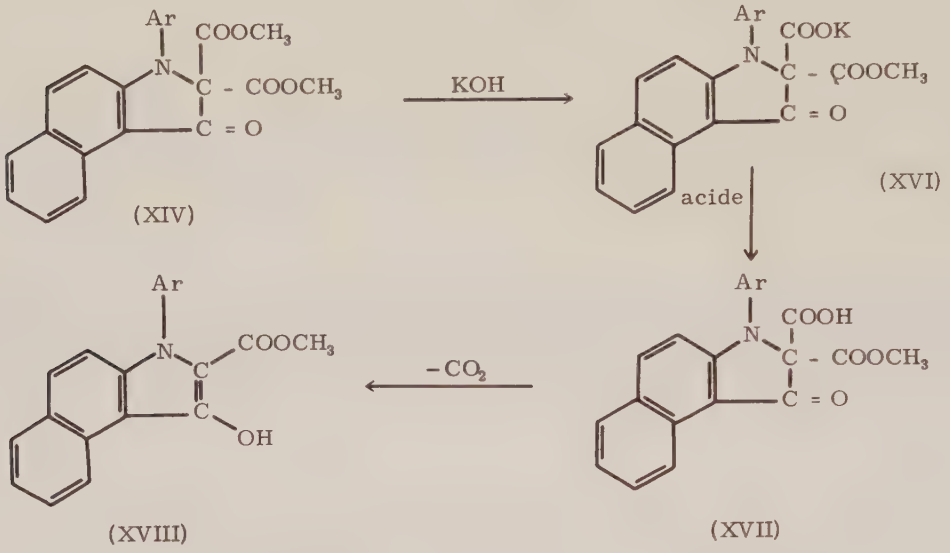
Nous allons voir maintenant que les propriétés chimiques des composés de type (B) et (C) confirment notre hypothèse. Leurs structures étant différentes, nous étudierons chaque type séparément. Nous envisagerons tout d'abord le cas des N-aryl oxo-3 benzo (e) indolines dicarboxylate-2,2 de méthyle (composés B), puis celui des N-aryl oxo-2 benzo (e) indolines dicarboxylate-3,3 de méthyle (composés C).

IV - PROPRIETES DES COMPOSES (B)

SAPONIFICATION

Ces composés (B) de formule (XIV) se dissolvent facilement en jaune intense dans une solution de potasse méthanolique maintenue une à deux minutes à 50-60°. Cette solution, au refroidissement, laisse généralement déposer un précipité cristallin blanc plus ou moins abondant suivant

les composés (B) mis en oeuvre. Si l'on traite le mélange réactionnel ainsi obtenu par un acide minéral en excès, il se produit un fort dégagement de gaz carbonique tandis qu'une masse plastique un peu colorée et devenant bientôt cristalline précipite avec un bon rendement. On la purifie par cristallisation dans le méthanol. L'analyse élémentaire combinée à la détermination de la masse moléculaire par ébullioscopie montre que la réaction s'est effectuée avec saponification d'une fonction ester puis décarboxylation. Si notre hypothèse sur la structure des composés (B) est exacte, on doit obtenir des N-aryl benzo (e) indoxylates de méthyle (XVIII). Schématiquement la réaction s'effectuerait ainsi :



Dans le tableau V ci-dessous sont indiqués les rendements de la saponification des composés (B) ainsi que les points de fusion instantanée des produits obtenus.

Tableau V

Composés (B) désignés par leur substituant aryle fixé sur l'atome d'azote	Saponification Rendement %	F. inst. des produits de saponification
phényl-	85	109-109°5
o-tolyl-	97	93°5- 94°
m-tolyl-	99	105°
p-tolyl-	90	188°5
diméthyl-2,5 phényl-	94	134-135°
diméthyl-2,6 phényl-	92	133°

Nous avons constaté que ces produits de saponification (XVIII) possèdent effectivement certaines propriétés générales des indoxylates : ils sont susceptibles d'être acétylés, et par oxydation avec le peroxodisulfate de sodium en milieu alcalin, ils donnent les N-aryl benzo (e) isatines correspondantes [11].

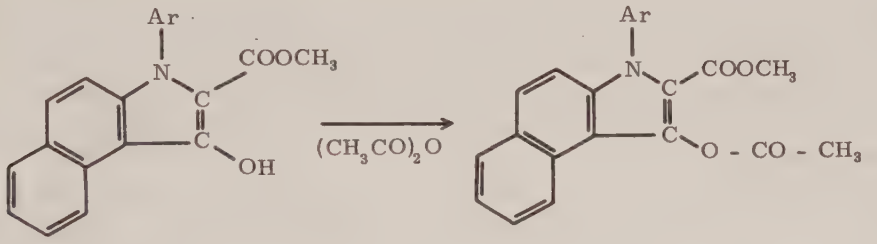
Cependant, ils résistent très bien aux alcalis alors que les indoxylates sont généralement transformés en dérivés de l'indigo lorsqu'on les traite par une solution alcaline au contact de l'air. De plus, leurs spectres infra-rouge ne présentent pas de bande d'absorption ν(O-H) entre 3000 et 3500 cm^{-1}, et le maximum de la bande d'absorption ν(C=O) du groupement carbonyle de la fonction ester se trouve anormalement situé entre 1640 et 1660 cm^{-1}.

Nous avons alors pensé que ces anomalies étaient propres aux N-aryl indoxylates, hypothèse que nous n'avons pas pu vérifier en préparant les N-aryl benzo (e) indoxylates de méthyle par une autre voie car toutes les tentatives effectuées dans cette perspective se sont soldées par des échecs. Cependant, nous avons préparé le N-phényl indoxylate de méthyle [12] et montré que son comportement à l'égard des alcalis ainsi que ses propriétés spectroscopiques infra-rouge sont identiques à ceux des N-aryl benzo (e) indoxylates de méthyle obtenus à partir des composés (B).

Nous verrons en premier lieu les propriétés des composés (XVIII) caractéristiques des indoxylates en général, puis les anomalies que nous avons attribuées à la présence d'un substituant aryle sur l'atome d'azote.

1/ Propriétés des composés (XVIII) caractéristiques des indoxylates.

a) Acétylation. On opère par ébullition pendant deux heures dans un excès d'anhydride acétique, puis on verse le mélange réactionnel dans l'eau ; on obtient les dérivés monoacétylés (XIX) avec de bons rendements.



(XVIII) (XIX)

Dans le tableau VI ci-dessous, nous avons indiqué les rendements de l'acétylation ainsi que les points de fusion instantanée des N-aryl acétyloxy-3 benzo (e) indoles carboxylate-2 de méthyle (XIX).

Tableau VI

N-aryl benzo (e) indoxylates de méthyle désignés par leur substituant aryle	Acétylation Rendement %	Dérivé acétylé F. inst.
phényl-	95	146°5
o-tolyl-	99	132°
m-tolyl-	97	158°
p-tolyl-	91	179°5
diméthyl-2,5 phényl-	92	164°5
diméthyl-2,6 phényl-	93	140°

b) Oxydation par le peroxodisulfate de sodium en solution alcaline.

Les six N-aryl benzo (e) indoxylates de méthyle étudiés réagissent avec le peroxodisulfate de sodium en milieu hydrométhanolique alcalin, à l'ébullition, pour donner, en quelques secondes, une solution jaune. Celle-ci, filtrée puis traitée par un acide minéral en excès, laisse déposer les N-aryl benzo (e) isatines correspondantes avec des rendements de l'ordre de 60-70 % comme le montre le tableau VII ci-dessous. Elles sont rigoureusement identiques à celles obtenues par saponification, au contact de l'air, des composés (A) (Chapitre I).

Tableau VII

N-aryl benzo (e) indoxylates de méthyle désignés par leur substituant aryle	N-aryl benzo (e) isatines Rendement %
phényl-	70
o-tolyl-	71
m-tolyl-	69
p-tolyl-	64
diméthyl-2,5 phényl-	70
diméthyl-2,6 phényl-	61

Remarque - Dans les mêmes conditions, le benzo (e) indoxylate de méthyle, que nous avons préparé selon la méthode de R. BLANK [13] est transformé en benzo (e) isatine avec 70 % de rendement.

2/ Propriétés des composés (XVIII) propres aux N-aryl indoxylates.

a) Stabilité à l'égard des alcalis.

α - Essais de saponification :

Cas des N-aryl benzo (e)indoxylates de méthyle. Ils se dissolvent facilement en jaune intense dans une solution méthanolique de potasse 2 N chauffée quelques instants au bain-marie. Si on porte cette solution à reflux pendant six heures et si on la traite ensuite par un acide minéral en excès, les N-aryl benzo (e) indoxylates de méthyle précipitent presque quantitativement.

Les essais de saponification en milieu aqueux et hydrométhanolique n'ont pas donné de résultats plus encourageants.

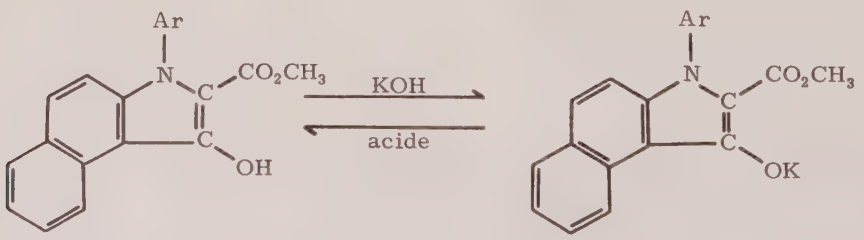
Par fusion alcaline, on obtient des résines noirâtres que nous n'avons jamais pu cristalliser.

Ainsi, toutes les tentatives de saponification de la fonction ester restante se sont soldées par des échecs.

Cas du N-phényl indoxylate de méthyle - Son comportement est identique à celui des N-aryl benzo (e) indoxylates de méthyle : il se dissout facilement en jaune intense dans une solution aqueuse ou méthanolique de potasse 2 N à température ordinaire. Cette solution, portée à reflux pendant six heures, puis traitée par un acide minéral en excès, redonne quantitativement le N-phényl indoxylate de méthyle. Cette stabilité à l'égard des alcalis a déjà été constatée auparavant : P. FRIEDLANDER et K. KUNZ [12] mentionnent en effet que "la saponification de la fonction ester du N-phényl indoxylate de méthyle semble difficile à réaliser".

β - Formation d'un sel de potassium :

Cas des N-aryl benzo (e) indoxylates de méthyle - Comme nous l'avons déjà indiqué, ils se dissolvent facilement, en une solution jaune intense, dans la potasse méthanolique 2 N. Lorsque le N-p-tolyl benzo (e) indoxylate de méthyle est ainsi mis en oeuvre, la solution jaune laisse déposer de fines aiguilles jaunes par refroidissement. L'analyse montre qu'il s'agit du sel de potassium du N-p-tolyl benzo (e) indoxylate de méthyle (XX). Par action des acides, ce sel redonne quantitativement le N-p-tolyl benzo (e) indoxylate de méthyle (XVIII).



(XVIII) (XX)

Les sels de potassium des cinq autres N-aryl benzo (e) indoxylates de méthyle n'ont pas été isolés : ils n'ont jamais précipité de la solution méthanolique même après concentration.

Cas du N-phényl indoxylate de méthyle - Il réagit comme les cinq N-aryl benzo (e) indoxylates de méthyle précédents, c'est-à-dire que malgré sa faible solubilité dans le méthanol, même à chaud, il se dissout très facilement en jaune, à froid, dans une solution de potasse méthanolique 2 N. Même après concentration, cette solution ne laisse déposer aucun précipité : le sel de potassium attendu n'a pas pu être isolé.

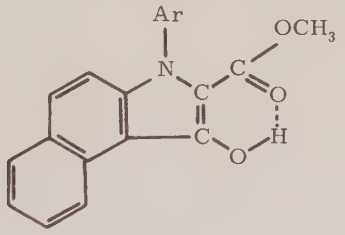
b) Propriétés spectroscopiques infra-rouge.

Ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer, l'étude spectroscopique infra-rouge révèle deux faits inattendus :

- Dans le cas des N-aryl benzo (e) indoxylates de méthyle.
  - absence de bande d'absorption ν(O-H) entre 3 000 et 3 500 cm^{-1}.
  - bande d'absorption ν(C=O) du carbonyle de la fonction ester anormalement située à 1 640-1 660 cm^{-1}.
- Dans le cas du N-phényl indoxylate de méthyle.
  - la bande d'absorption ν(O-H) entre 3 000 et 3 500 cm^{-1} est également inexistante.
  - la bande ν(C=O) du carbonyle de la fonction ester est située à 1 650 cm^{-1}.

Ce phénomène de disparition de bande ν(O-H) a déjà été observé pour des composés aromatiques possédant un carbonyle cétonique fixé en ortho d'un groupement (-OH), notamment dans le cas des hydroxy-2 benzophénones ; le maximum de la bande d'absorption ν(C=O) est alors situé entre 1 620 et 1 640 cm^{-1} [14]. L'établissement d'une liaison hydrogène intramoléculaire entre l'atome d'oxygène du carbonyle et l'atome d'hydrogène de l'hydroxyle a jusqu'à maintenant fourni une explication satisfaisante du phénomène.

C'est pourquoi on pourrait concevoir, au moins pour le N-phényl indoxylate de méthyle et les N-aryl benzo (e) indoxylates de méthyle, une structure de chélate (XXI) identique à celle proposée par R. NYQUIST pour les phénols possédant en ortho du groupement phénolique un substituant ayant une fonction carbonyle en α du noyau aromatique [15].



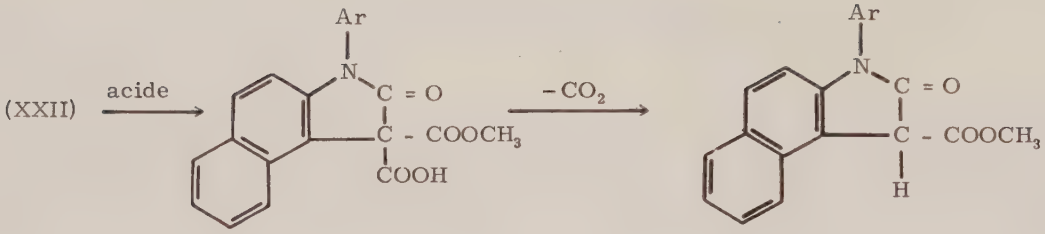
(XXI)

V - PROPRIETES DES COMPOSES (C)

SAPONIFICATION

Ces composés (C), de formule (XV), se dissolvent en jaune dans la potasse méthanolique bouillante. Au refroidissement, il se dépose un précipité cristallin blanc de sel de potassium, plus ou moins abondant suivant les cas. Si l'on traite le mélange réactionnel ainsi obtenu par un acide minéral en excès, il se produit un fort dégagement de dioxyde de carbone tandis qu'une masse plastique légèrement rosée et devenant bientôt cristalline précipite avec un bon rendement. On la purifie par cristallisation dans le méthanol. L'analyse élémentaire montre qu'il y a saponification d'une fonction ester puis décarboxylation. Si les composés (C) possèdent la structure (XV) on doit obtenir des N-aryl oxo-2 benzo (e) indolines carboxylate-3 de méthyle (XXIV). Le schéma de la réaction est sans doute le suivant :

(XV) (XXII)



(XXIII) (XXIV)

Dans le tableau VIII ci-dessous sont consignés les rendements de la saponification ainsi que les points de fusion instantanée des produits obtenus.

Tableau VIII

Composés (C) désignés par leur substituant aryle fixé sur l'atome d'azote	Saponification Rendement %	Finst. des produits de Saponification
phényl-	83	163°
o-tolyl-	100	128°
m-tolyl-	86	125°
p-tolyl-	94	165°
diméthyl-2, 5 phényl-	93	120°
diméthyl-2, 6 phényl-	90	171-173°

La fonction ester de ces composés (XXIV) s'est révélée, à l'égard des alcalis, d'une stabilité comparable à celle des N-aryl benzo (e) indoxylates de méthyle : nous n'avons jamais réussi à la saponifier. L'anhydride acétique reste sans action sur ces produits, et les méthodes d'oxydation des oxindoles en isatines [16] ne donnent pas davantage de résultats positifs. Nous n'avons par conséquent pas pu les transformer en d'autres composés plus facilement identifiables.

Néanmoins, leurs propriétés spectroscopiques sont bien en accord avec la structure (XXIV). En effet, comme nous l'avons déjà indiqué, les spectres infra-rouge des composés (C) présentent tous, vers 1725-1735 cm^{-1}, une forte bande d'absorption $\nu(C=O)$ que nous avons attribuée au carbonyle adjacent à l'atome d'azote. On doit alors s'attendre, dans le cas des composés (XXIV) à retrouver cette bande $\nu(C=O)$ un peu en dessous de 1725-1735 cm^{-1}, l'atome de carbone situé en α du carbonyle considéré, étant substitué par un seul groupe méthoxycarbonyle au lieu de deux dans les composés (C). C'est effectivement ce qui se produit puisque les spectres infra-rouge des composés (XXIV) possèdent tous une bande $\nu(C=O)$ à 1710-1720 cm^{-1}. Enfin, on retrouve, entre 1740 et 1750 cm^{-1}, une bande $\nu(C=O)$ non dédoublée que nous avons attribuée au groupe carbonyle de la fonction ester située en -3.

RÉSUMÉ

La condensation, en milieu éthéré, des N-aryl β-naphtylamines avec le dioxosuccinate de méthyle nous a permis de préparer des N-aryl dihydroxy-2, 3 benzo (e) indolines dicarboxylate-2, 3 de méthyle.

Par saponification, au contact de l'air, ces composés donnent des N-aryl benzo (e) isatines.

Ils sont d'autre part susceptibles d'être déshydratés soit par l'acide sulfurique concentré à la température ambiante, soit par l'acide acétique bouillant. L'étude de ces réactions de déshydratation nous a conduits à observer des phénomènes de transposition de groupe méthoxycarbonyle. Le sens dans lequel s'effectue la transposition dépend de l'agent déshydratant.

- Avec l'acide sulfurique concentré, nous avons obtenu des N-aryl oxo-3 benzo (e) indolines dicarboxylate-2, 2 de méthyle : il y a, dans ce cas, transposition d'un groupe méthoxycarbonyle de -3 en -2.

- Avec l'acide acétique bouillant, c'est dans le sens inverse, c'est-à-dire de -2 en -3, que s'effectue la transposition du groupe méthoxycarbonyle : transposition conduisant à des N-aryl oxo-2 benzo (e) indolines dicarboxylate-3, 3 de méthyle qui peuvent également être préparées en faisant agir directement le dioxosuccinate de méthyle sur les N-aryl β-naphtylamines dans l'acide acétique à reflux.

La transposition de groupements méthoxycarbonyles n'a été que rarement observée : nous n'en avons, en effet, trouvé que trois exemples dans la littérature.

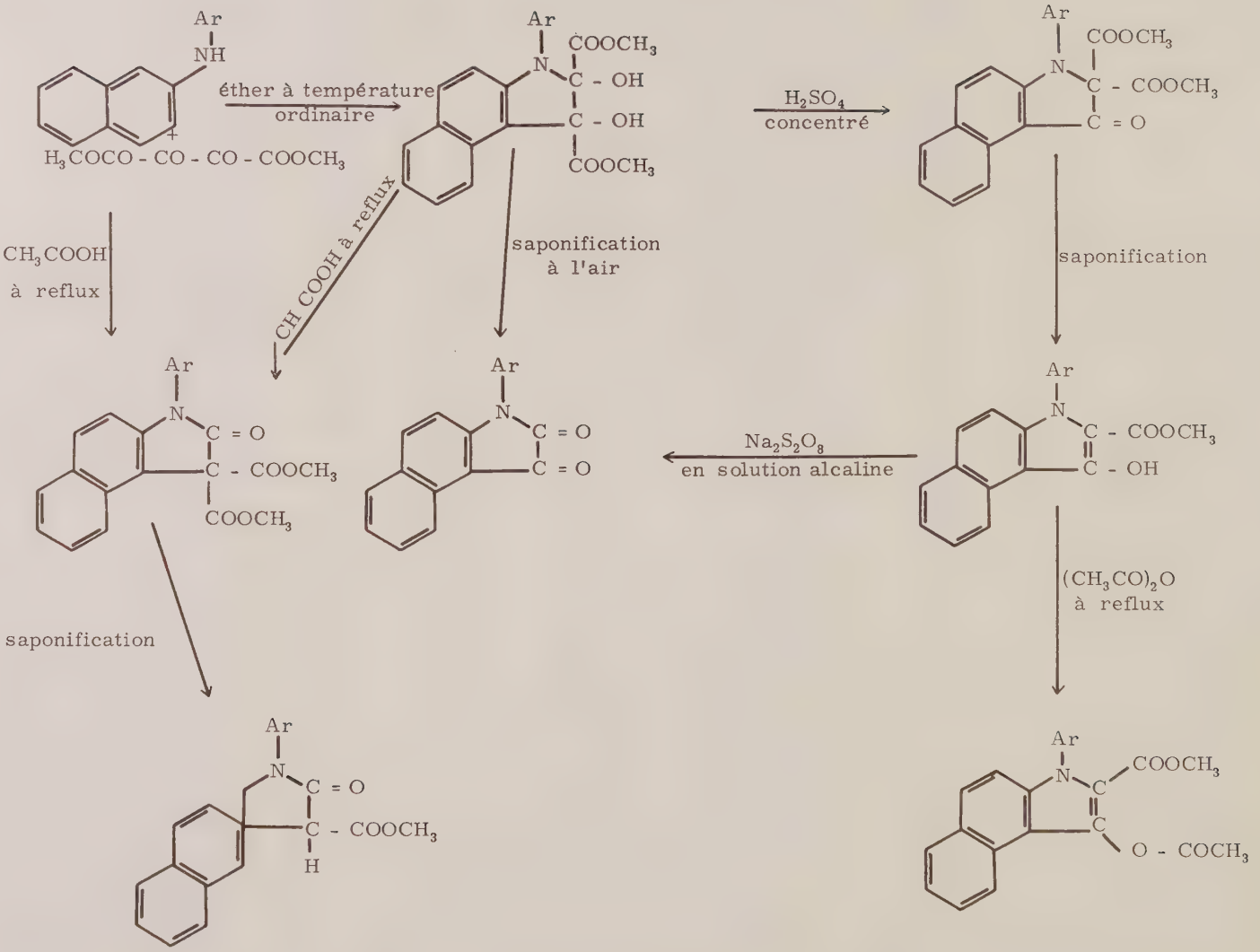
L'étude de ces deux types de substances isomères a montré qu'on ne peut les saponifier qu'au niveau d'une seule fonction ester, saponification accompagnée de la décarboxylation des acides formés :

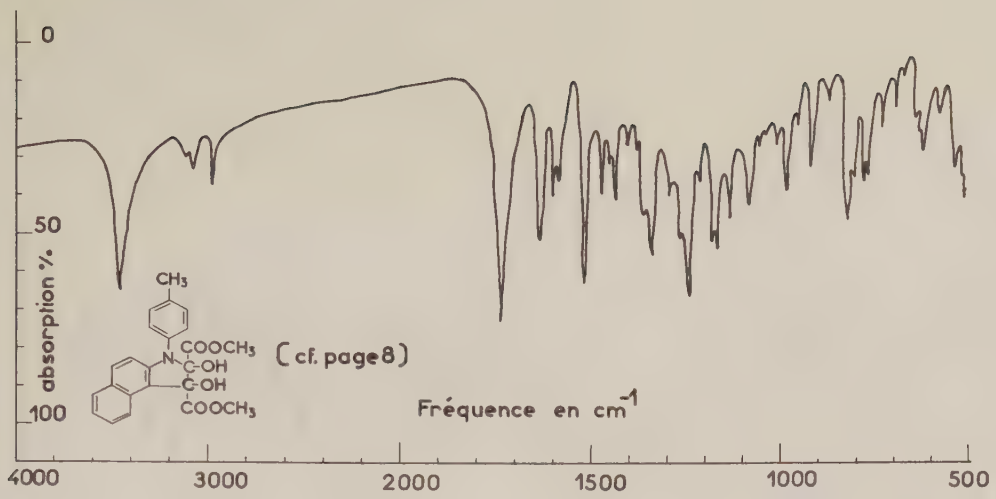
- Les N-aryl oxo-2 benzo (e) indolines dicarboxylate-3, 3 de méthyle se transforment en N-aryl oxo-2 benzo (e) indolines carboxylate-3 de méthyle qui sont très stables : nous n'avons pas pu les transformer en d'autres composés.

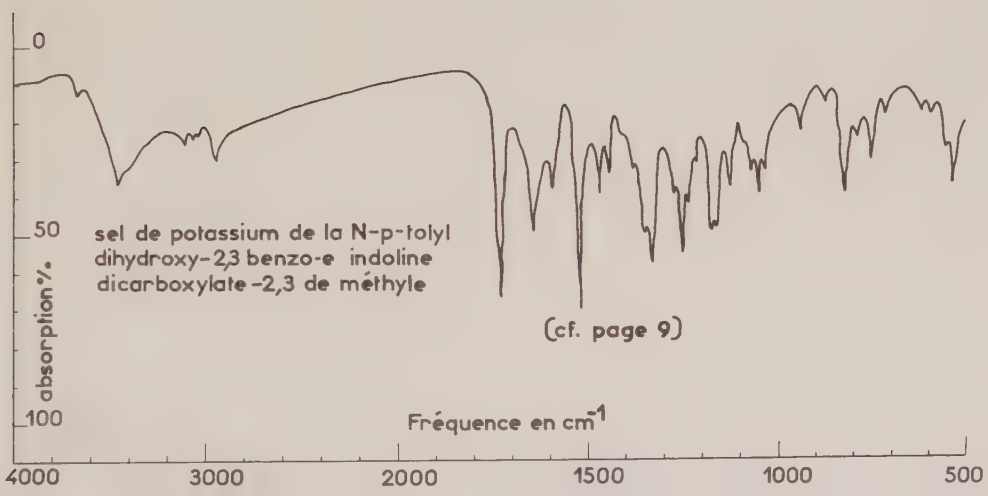
- Les N-aryl oxo-3 benzo (e) indolines dicarboxylate-2, 2 de méthyle conduisent à des N-aryl benzo (e) indoxylates de méthyle dont la stabilité à l'égard des alcalis est très grande : nous n'avons pu attaquer leur fonction ester que par action du peroxodisulfate de sodium en solution alcaline, obtenant ainsi les N-aryl benzo (e) isatines correspondantes. D'autre part, leurs propriétés spectroscopiques infra-rouge nous ont conduits à penser qu'il existe dans ces composés une forte liaison hydrogène intra-moléculaire entre le groupement -OH situé en -3 et le groupe carbonyle de la fonction ester située en -2.

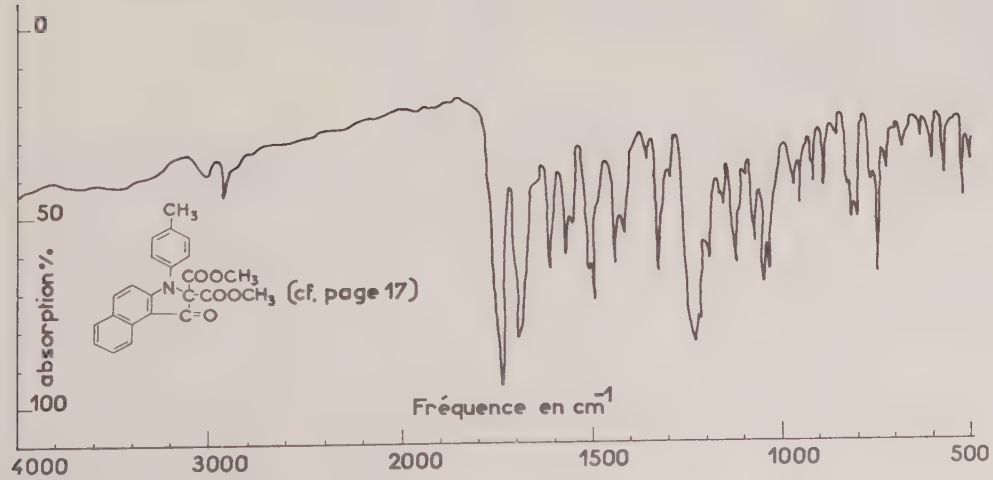
Les propriétés de ces N-aryl benzo (e) indoxylates de méthyle sont tout-à-fait identiques à celles du N-phényl indoxylate de méthyle lui-même.

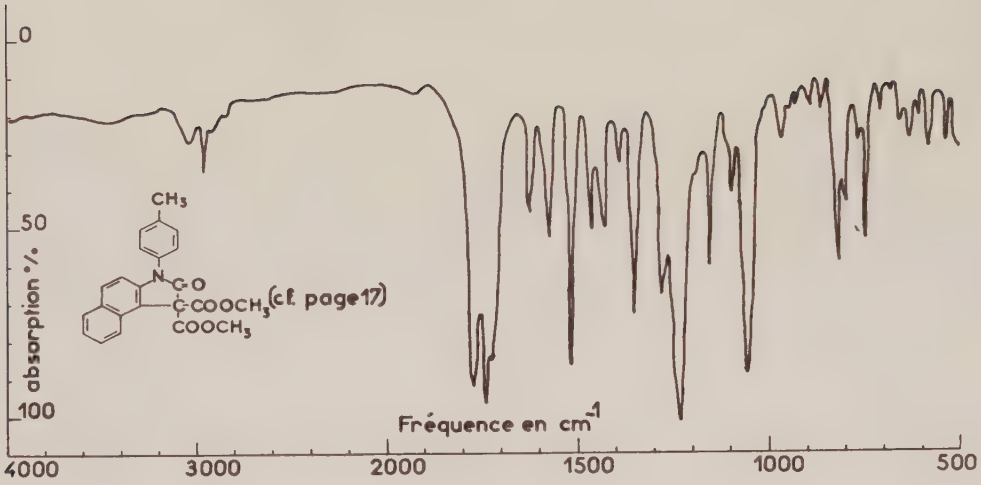
Le schéma réactionnel de la page suivante constitue une récapitulation des différentes opérations réalisées dans cette étude.

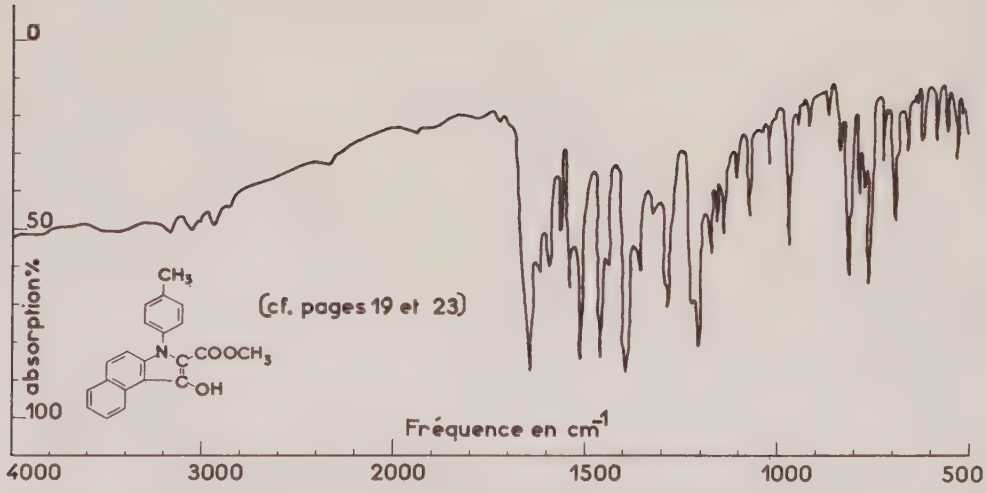

Ar
NH
$H_3COCO - CO - CO - COOCH_3$
éther à température ordinaire
$COOCH_3$
C - OH
C - OH
$COOCH_3$
CH_3COOH à reflux
CH COOH à reflux
saponification à l'air
H_2SO_4 concentré
$COOCH_3$
C - $COOCH_3$
C = O
saponification
C = O
C = O
$COOCH_3$
$Na_2S_2O_8$ en solution alcaline
C - $COOCH_3$
C - OH
saponification
$(CH_3CO)_2O$ à reflux
C - $COOCH_3$
H
C
C
O - $COCH_3$

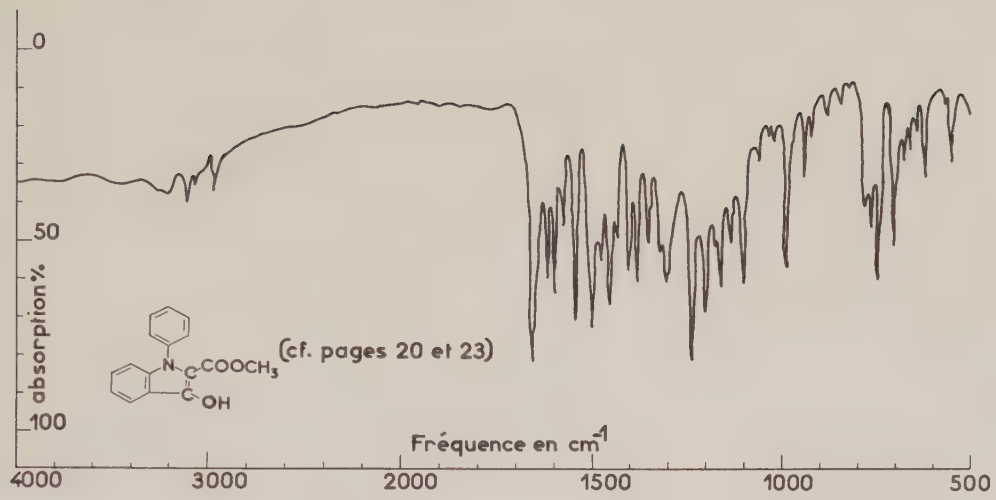

0
50
100
absorption %
CH3
COOCH3
C-OH
C-OH
COOCH3
(cf. page 8)
Fréquence en cm-1
4000
3000
2000
1500
1000
500

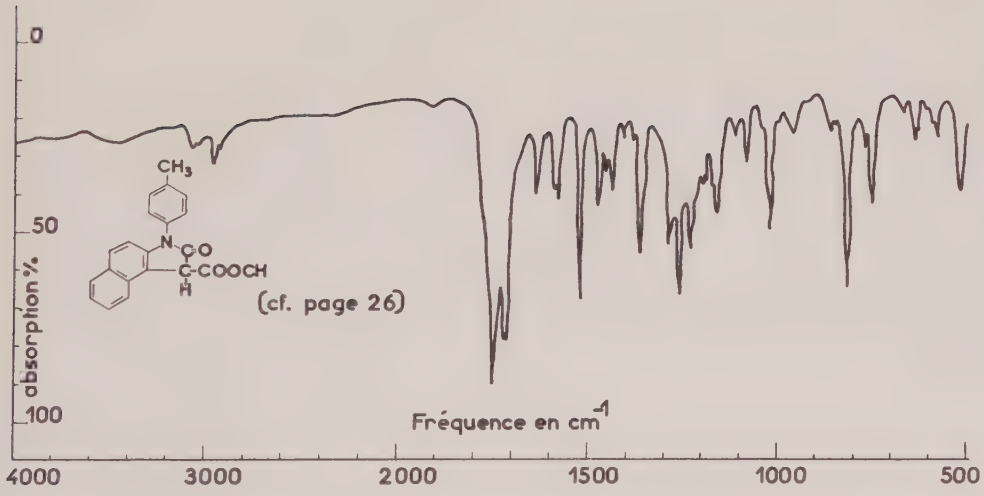

0
50
100
absorption %
sel de potassium de la N-p-tolyl
dihydroxy-2,3 benzo-e indoline
dicarboxylate-2,3 de méthyle
(cf. page 9)
Fréquence en cm-1
4000
3000
2000
1500
1000
500


0
50
100
absorption %
CH3
COOCH3
C-COOCH3
C=O
(cf. page 17)
Fréquence en cm-1
4000
3000
2000
1500
1000
500


0
50
100
absorption %
CH3
N
C-O
C-COOCH3
COOCH3
(cf. page 17)
Fréquence en cm-1
4000
3000
2000
1500
1000
500


0
50
100
absorption %
CH3
N
C-COOCH3
C-OH
(cf. pages 19 et 23)
Fréquence en cm-1
4000
3000
2000
1500
1000
500


0
50
100
absorption %
(cf. pages 20 et 23)
Fréquence en cm-1
4000
3000
2000
1500
1000
500


0
50
100
absorption %
(cf. page 26)
Fréquence en cm-1
4000
3000
2000
1500
1000
500

BIBLIOGRAPHIE

[1] CERUTTI E. - Bull. Soc. Chim., 1957, 980.

[2] CERUTTI E. - Thèse Sciences Physiques, Besançon, 1963.

[3] MARTINET A. - Thèse Sciences Physiques, Besançon, 1967.

[4] The Infra-red Spectra of Complex Molécules (by BELLAMY L.J.) John WILLEY and Sons, New York (1960), p. 137.

[5] The Infra-red Spectra of Complex Molécules (by BELLAMY L.J.) John WILLEY and Sons, New York (1960), p. 179.

[6] MARTINET J. et DANSETTE A. - Bull. Soc. Chim., (4), *45*, 101 (1929).

[7] MARTINET A. - Annales Scientifiques de l'Université de Besançon, fasc. 3, p. 27 (1957).

[8] KALB L. - Ber., *44*, 1455 (1911).

[9] MARTINET J. - Ann. Chim., (9), *11*, 15 (1919).

[10] The Infra-red Spectra of Complex Molécules (by BELLAMY L.J.) John WILLEY and Sons, New York (1960), p. 213.

[11] Matières Colorantes - Librairie J.B. BAILLIERE et FILS (1926) - par MARTINET J., p. 264.

[12] FRIEDLANDER P. et KUNZ K. - Ber., *55*, 1597 (1922).

[13] BLANCK R. - Ber., *31*, 1812 (1898).

[14] PERROT C. - C.R. Acad. Sci., *265*, Série C, 320 (1967).

[15] NYQUIST R.A. - Spectrochimica Acta, *19*, 1655-1664 (1963).

[16] Matières Colorantes - Librairie J.B. BAILLIERE et FILS (1926) - par MARTINET J., p. 265, 266.

IMPRIMERIE LOUIS-JEAN

Publications littéraires et scientifiques

TYPO - OFFSET

05 - GAP - Téléphone 14-23 14-24

Dépot légal : n° 1 5 6 - 1968